

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/053381 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/075**, 7/11, 7/48 (74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/14015** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Dezember 2002 (10.12.2002)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 60 720.2 11. Dezember 2001 (11.12.2001) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NGUYEN-KIM, Son** [DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE). **HÖSSEL, Peter** [DE/DE]; Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE). **SCHUNTER, Walter** [DE/DE]; Fontanestrasse 2, 67251 Freinsheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **COSMETIC AGENT CONTAINING AT LEAST ONE COPOLYMER HAVING N-VINYLLACTAM UNITS**

(54) Bezeichnung: **KOSMETISCHES MITTEL ENTHALTEND WENIGSTENS EIN COPOLYMER MIT N-VINYLLACTAMEINHEITEN**

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic agent containing at least one water-soluble or water-dispersible copolymer which can be obtained by radical copolymerisation of at least one N-vinyllactam, at least one anionogen monomer and optionally other copolymerisable  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenically unsaturated compounds, in the presence of a polymer constituent having repeat units which comprise ether groups or which are derived from vinyl alcohol.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel, welches wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer enthält, das durch radikalische Copolymerisation wenigstens eines N-Vinyllactams, wenigstens eines anionogenen Monomers und gegebenenfalls weiterer damit copolymerisierbarer  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart einer Polymerkomponente mit Wiederholungseinheiten, die Ethergruppen aufweisen oder die sich von Vinylalkohol ableiten, erhältlich ist.

WO 03/053381 A1



Kosmetisches Mittel, enthaltend wenigstens ein Copolymer mit N-Vinyllactameinheiten

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel, welches wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer enthält, das durch zweistufige radikalische Copolymerisation wenigstens eines N-Vinyllactams, wenigstens eines anionogenen Monomers, wenigstens eines davon verschiedenen offenkettigen Monomers und gegebenenfalls weiterer damit copolymerisierbarer  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart einer Polymerkomponente mit Wiederholungseinheiten, die Ethergruppen aufweisen oder die sich von Vinylalkohol ableiten, erhältlich ist.

Polymere finden in Kosmetik und Medizin vielfache Anwendung. In Seifen, Cremes und Lotionen beispielsweise dienen sie in der Regel als Formulierungsmittel, z.B. als Verdicker, Schaumstabilisator oder Wasserabsorbens oder auch dazu, die reizende Wirkung anderer Inhaltsstoffe abzumildern oder die dermale Applikation von Wirkstoffen zu verbessern. Ihre Aufgabe in der Haarkosmetik dagegen bestehen darin, die Eigenschaften des Haares zu beeinflussen, beispielsweise zu festigen.

Zur Festigung von Haarfrisuren werden beispielsweise Vinyllactam-Homo- und Copolymere und Carboxylatgruppen-haltige Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haarfestigerharze sind zum Beispiel eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung und ein angenehmer Griff des damit behandelten Haares.

Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. So besteht ein Bedarf an Polymeren für kosmetische Mittel, die zur Bildung im Wesentlichen glatter, klebfreier Filme befähigt sind, die dem Haar und der Haut einen angenehmen Griff verleihen und gleichzeitig eine gute Festigungswirkung bzw. Konditionierwirkung aufweisen. Zudem werden an kosmetische und pharmazeutische Produkte vom Verbraucher zunehmend ästhetische Anforderungen gestellt. So wird bei derartigen Produkten derzeit eine Bevorzugung von Formulierungen in Form von Gelen, insbesondere klaren Gelen, beobachtet. Bei der Formulierung klarer Gele für die Kosmetik ist die Verträglichkeit

## 2

der kosmetischen Wirkstoffe mit der Gelgrundlage besonders wichtig. Bekannte kosmetische Gelformulierungen basieren beispielsweise auf Polyvinylformamid oder auf einer Kombination von Polyvinylpyrrolidon mit geeigneten Verdickern, auf Vinylpyrrolidon/  
5 Vinylacetat-Copolymeren oder auf Copolymeren von Vinylpyrrolidon mit kationogenen bzw. kationischen Comonomeren.

Die EP-A-0 257 444 beschreibt Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und deren Verwen-  
10 dung in Haarbehandlungsmitteln.

Die DE-A-37 16 380 beschreibt Mittel zur Behandlung der Haut oder Haare in Form eines Aerosolschaums, die als Schäumungsmittel mindestens einen partiell acetylierten Polyvinylalkohol sowie wei-  
15 tere Inhaltsstoffe, wie kationische, anionische oder amphotere Agentien, enthalten.

Die US 5,632,977 beschreibt Haarpflegemittel, die ein Polymer enthalten, welches N-Vinylformamid sowie weitere Monomere, z.B.  
20 Monomere mit Amingruppen und Lactame, wie N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthält.

Die JP-A-0525 5057 beschreibt ein Hautschutzmittel, das ein Gemisch aus Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon enthält.

25 Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt die Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen (Monomeren) in Gegenwart vorgefertigter Polymere, die ihrerseits keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen.

30 Die DE-A-44 34 986 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wässriger Lösungen von Poly(N-Vinyl- $\epsilon$ -caprolactam) durch Polymerisation in Gegenwart eines polymeren Schutzkolloids. Dabei kann es sich beispielsweise um Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyalkylvinylether und Mischungen davon handeln. Ganz  
35 allgemein und ohne Beleg durch ein Anwendungsbeispiel wird eine Eignung der wässrigen Lösungen von Poly(N-Vinyl- $\epsilon$ -caprolactam) für kosmetische Zubereitungen, beispielsweise Haarlack, Haarspray und hautkosmetische Zubereitungen beschrieben.

40 Die JP-A-0618 4251 beschreibt Pfropfcopolymere von N-Vinylacetamid, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Vinylmonomeren, auf Polyvinylalkohol. Diese Pfropfcopolymere eignen sich für wasserlösliche Verpackungen.

45

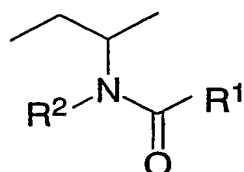
Die WO 99/04750 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart von Polyalkylenoxid-haltigen Silicoderivaten.

5

Die DE-A-44 09 903 beschreibt N-Vinyleinheiten enthaltende Pfropfpolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Dabei werden auf eine Pfropfgrundlage, welche ein Polymerisat ist, das jeweils mindestens 5 Gew.-% Einheiten der For-

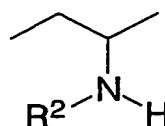
10 meln

15



(IV)

und/oder



(V)

20 enthält, wobei  $R^1$ ,  $R^2$  = H oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeuten, monoethylenisch ungesättigte Monomere aufgepfropft. Als monoethylenisch ungesättigte Monomere kommen alle ethylenisch ungesättigten Monomere in Frage, deren Polymerisation durch die Amingruppen in freier oder in Salzform nicht inhibiert wird, wie z.B. mono-  
25 ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salze und Ester mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkoholen. Eine Eignung dieser Pfropfcopolymere als Wirkstoff in kosmetischen Formulierungen wird nicht beschrieben.

30 Die WO 96/34903 beschreibt N-Vinyleinheiten enthaltende Pfropfpolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Dabei werden auf eine Polyalkylenoxid-Pfropfgrundlage N-Vinylcarbonsäureamide und gegebenenfalls weitere Comonomere aufgepfropft und das resultierende Polymerisat anschließend zumindest teil-  
35 weise verseift. Eine Eignung dieser Pfropfcopolymere als Wirkstoff in kosmetischen Formulierungen wird nicht beschrieben.

Die DE-A-29 24 663 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen, bei dem man ein zur Bildung wasserlöslicher  
40 Polymere befähigtes Monomer a) in Gegenwart eines davon verschiedenen wasserlöslichen Polymers b) polymerisiert. Als Monomere a) werden (Meth)acrylamide, (Meth)acrylsäure, deren Halogenderivate und Salze sowie Ester der (Meth)acrylsäure mit Aminoalkanolen eingesetzt. Das Polymer b) weist wenigstens eine hydrophile  
45 Struktureinheit auf und ist beispielsweise ausgewählt unter Polyalkylenglycolen, Polyvinylalkohol, etc. Neben einer Vielzahl möglicher Verwendungen dieser Dispersionen wird ganz allgemein und

ohne Beleg durch ein Ausführungsbeispiel auch ein Einsatz als Zusatz für Arzneimittel oder Kosmetika beschrieben.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 100 412 11.4 beschreibt die Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Pfropfcopolymerisation von mindestens einer offenkettigen N-Vinylamid-Verbindung und gegebenenfalls wenigstens eines weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren auf eine polymere Pfropfgrundlage, für kosmetische Anwendungen.

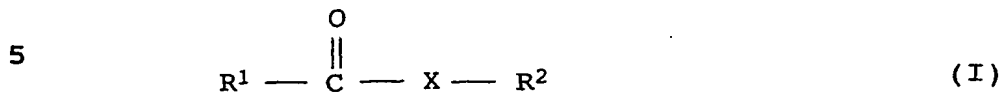
10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, kosmetische Mittel mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Diese sollen dem damit behandelten Haar bzw. der Haut einen angenehmen Griff verleihen und gleichzeitig  
15 eine gute Konditionierwirkung bzw. Festigungswirkung aufweisen. Vorzugsweise sollen sie sich zur Herstellung von Produkten in Form von Gelen eignen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch  
20 ein kosmetisches Mittel gelöst wird, das wenigstens ein Copolymer enthält, welches durch zweistufige radikalische Copolymerisation wenigstens eines N-Vinyllactams, wenigstens eines anionogenen Monomers und wenigstens eines davon verschiedenen weiteren Monomers in Gegenwart einer wasserlöslichen Polymerkomponente, die im wesentlichen keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthält,  
25 erhältlich ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer A), das durch zweistufige radikalische Copolymerisation eines Monomergemisches aus

- 35 a) 20 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens eines N-Vinyllactams,
- b) 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer anionogenen Gruppe pro Molekül,
- 40 c) 0,1 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer radikalisch polymerisierbaren Verbindung, die ausgewählt ist unter
- 45

- c1) offenkettigen,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei

10

einer der Reste  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  für eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^3-$  mit  $\text{R}^3 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl steht und der andere für H, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, den N-Alkyl- und N,N-Dialkyl-Derivaten davon oder einen Polyetherrest mit mindestens 5 Alkylenoxideinheiten steht, und

15

X für O oder  $\text{NR}^4$  steht, wobei  $\text{R}^4$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkyl oder einen Polyetherrest mit mindestens 5 Alkylenoxideinheiten steht,

20

- c2) Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer anionischen oder kationischen Gruppe pro Molekül,

25

- d) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens eines von a) bis c) verschiedenen copolymerisierbaren Monomeren

30 in Gegenwart wenigstens einer wasserlöslichen Komponente e), die ausgewählt ist unter

e1) polyetherhaltigen Verbindungen, und/oder

35 e2) Polymeren, die mindestens 50 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die sich von Vinylalkohol ableiten,

erhältlich ist, wobei man:

- 40 i) die Monomere a) und gegebenenfalls wenigstens einen Teil der Monomere c) in Gegenwart wenigstens eines Teil der Komponente e) unter Erhalt eines ersten Polymerisats A1) polymerisiert, und

45

- ii) die Monomere b) und falls vorhanden d) sowie die nicht bereits in Schritt i) eingesetzten Monomere c) und Verbindungen e) zugibt und unter Erhalt des Copolymers A) polymerisiert.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die Ausdrücke C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind z.B. geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Dazu

- 10 zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 15 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl etc.

- 20 Geeignete längerkettige C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl- bzw. C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylgruppen sind geradkettige und verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen

- 25 Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen, die gegebenenfalls zusätzlich einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein können. Bevorzugt sind C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl- bzw. -Alkenylgruppen. Dazu zählen z.B. n-Hexyl(en), 2- und 3-Methylpentyl(en); n-Heptyl(en), 2- und 3-Methylhexyl(en), 30 n-Octyl(en), 2-, 3- und 4-Methylheptyl(en), 2- und 3-Ethylhexyl(en), n-Nonyl(en), n-Decyl(en), n-Undecyl(en), n-Dodecyl(en), n-Tridecyl(en), n-Tetradecyl(en), n-Pentadecyl(en), n-Hexadecyl(en), n-Heptadecyl(en), n-Octadecyl(en), n-Nonadecyl(en) etc.

- 35 Cycloalkyl steht vorzugsweise für C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

- Heterocycloalkyl umfaßt gesättigte cycloaliphatische Reste mit im 40 Allgemeinen 4 bis 8, vorzugsweise 5 bis 7 Ringatomen, in denen 1, 2 oder 3 der Ringatome für ein Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff, Schwefel und gegebenenfalls substituiertem Stickstoff stehen. Dazu zählen beispielsweise Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thia- 45 zolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl, Tetra-



hydrothiophenyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranylyl und Dioxanlyl.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Tolylyl, Xylylyl oder Naphthyl.

5

Arylalkyl steht vorzugsweise für Benzyl oder Phenylethyl.

Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen  
10 der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich unter Normalbedingungen (20°C) vorteilhaft als Gele formulieren. "Gelförmige Konsistenz"  
15 zeigen Mittel, die eine höhere Viskosität als eine Flüssigkeit aufweisen und die selbsttragend sind, d.h. die eine ihnen verliehene Form ohne formstabilisierende Umhüllung behalten. Im Gegensatz zu festen Formulierungen lassen sich gelförmige Formulierungen jedoch leicht unter Anwendung von Scherkräften deformieren.  
20 Die Viskosität der gelförmigen Mittel liegt vorzugsweise in einem Bereich von 600 bis 60000 mPas.

Unter wasserlöslichen Verbindungen (Monomeren, Polymeren) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen verstanden, die  
25 sich zu mindestens 1 g/l bei 25°C in Wasser lösen. Unter wasserdispergierbaren Polymeren werden Polymere verstanden, die unter Anwendung von Scherkräften beispielsweise durch Rühren in dispergierbare Partikel zerfallen.

30 Die erfindungsgemäßen und zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel eingesetzten Copolymere A) enthalten vorzugsweise keine Siliciumatom-haltigen Gruppen.

Durch die radikalische Copolymerisation der Monomerkomponenten  
35 a), b) und c) sowie gegebenenfalls d) in Gegenwart wenigstens einer Verbindung der Komponente e) werden Copolymere A) mit vorteilhaften Eigenschaften erhalten. Dies kann beispielsweise aus einer zumindest teilweisen Pfropfung auf die Komponente e) als Pfropfgrundlage resultieren. Es sind jedoch auch andere Mechanis-  
40 men als eine Pfropfung vorstellbar. Die Komponente A) umfasst ganz allgemein die Verfahrensprodukte der radikalischen Copolymerisation worunter z.B. reine Pfropfpolymerisate, Mischungen von Pfropfpolymerisaten mit ungepfropften Verbindungen der Komponente e), Homo- und Copolymerisate der Monomeren a) bis c) und gegebe-  
45 nenfalls d) sowie beliebige Mischungen verstanden werden.

## 8

Die Herstellung der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß in Kosmetika eingesetzten Copolymere A) erfolgt zweistufig, wobei im Schritt i) zwingend die N-Vinyllactame a) und im Schritt ii) zwingend die Monomere b) mit anionogenen (in der Regel sauren) funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Die dabei resultierenden sequenziellen Copolymere eignen sich in besonders vorteilhafter Weise zur Herstellung von Gelformulierungen und weisen eine sehr gute Verträglichkeit mit einer Vielzahl in der Kosmetik eingesetzter Wirk- und Hilfsstoffe, speziell mit Polymeren auf.

10

Das Copolymer A) enthält 20 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines N-Vinyllactams einpolymerisiert. Geeignet sind N-Vinyllactame, die zusätzlich zur Amidfunktion 3 bis 6 Ringkohlenstoffatome aufweisen und deren Derivate, die z.B.

15

einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc. aufweisen können. Dazu zählen z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam,

20

N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc. Bevorzugt werden N-Vinyllactame eingesetzt, die 3 bis 5 Ringkohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugt sind N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

25

Die Monomere der Komponente a) werden erfindungsgemäß im 1. Schritt der Copolymerisation eingesetzt.

Der Einsatz wenigstens einer Komponente b) bei der Herstellung der Copolymere A) ist beispielsweise vorteilhaft um Copolymere A) zu erhalten, die sich zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften homogenphasiger oder heterogenphasiger Zusammensetzungen eignen. Unter "Modifizierung rheologischer Eigenschaften" wird unter anderem die Veränderung von Fließeigenschaften, die Erhöhung der Viskosität von Flüssigkeiten, die Verbesserung Thixotropie-Eigenschaften von Gelen, die Verfestigung von Gelen und Wachsen, etc. verstanden. Selbstverständlich können zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel auch übliche als Verdicker bekannte Substanzen eingesetzt werden.

45

Die anionogenen Gruppen der Verbindung b) sind vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen.

Geeignete Verbindungen b) sind z.B.  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Halbestere und Anhydride, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat, etc.

- 5 Geeignete Verbindungen b) sind weiterhin Acrylamidoalkansulfonsäuren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Bevorzugt werden Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Die Monomere der Komponente b) werden erfindungsgemäß im 2.

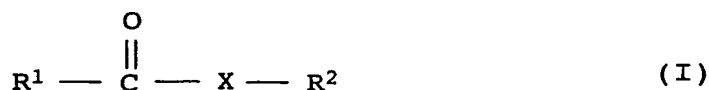
- 10 Schritt der Copolymerisation eingesetzt. Eine etwaige Neutralisation der anionogenen Gruppe erfolgt erst nach der Polymerisation oder im Rahmen der Formulierung.

Die Komponente c) ist ausgewählt unter

15

- c1) offenkettigen,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindungen der allgemeinen Formel I

20



wobei

25

einer der Reste  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  für eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^3$ - mit  $\text{R}^3 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl steht und der andere für H, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, den N-Alkyl- und N,N-Dialkyl-Derivaten davon oder einen Polyetherrest mit mindestens 5 Alkyleneinheiten steht, und

30

X für O oder  $\text{NR}^4$  steht, wobei  $\text{R}^4$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_7$ -Alkyl oder einen Polyetherrest mit mindestens 5 Alkyleneinheiten steht,

35

- c2) Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer anionischen oder kationischen Gruppe pro Molekül

40 und Mischungen davon.

Die Verbindungen c1) sind vorzugsweise ausgewählt unter

N-Vinyl-amiden gesättigter Monocarbonsäuren, Amiden

$\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl-,

45 N-Polyalkylenglycol-, N,N-Dialkyl-, Aminoalkyl-,

(N-Alkylamino)alkyl-, (N,N-Dialkylamino)alkyl- und

N,N-Di(polyalkylenglycol)-Derivaten, Estern von Vinylalkohol mit

## 10

Monocarbonsäuren, Alkyl(meth)acrylaten, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, Polyetheracrylaten und Mischungen davon. Geeignete Polyalkylenglycolreste leiten sich beispielsweise von Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, 5 Polytetrahydrofuranen und Alkylenoxidcopolymeren ab. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von 10 Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylen-oxid/Propylenoxid-Copolymere.

Bevorzugte Monomere c1) sind primäre Amide  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, etc. Besonders bevorzugt wird Acrylamid eingesetzt. 15

Bevorzugte Monomere c1) sind weiterhin Amide  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Mono- und Dialkylaminen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 22 20 Kohlenstoffatome, pro Alkylrest aufweisen. Dazu zählen bevorzugt Amide mit kurzkettigen Mono- und Di- $C_1$ - $C_7$ -alkylaminen, wie N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-(n-Propyl)(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, etc. 25 Geeignete Monomere c1) sind weiterhin Amide, die am Amidstickstoff einen oder zwei Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind unter  $C_8$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_8$ - $C_{30}$ -Alkenyl, Cycloalkyl- $C_2$ - $C_{22}$ -alkyl, Cycloalkyl- $C_2$ - $C_{22}$ -alkenyl, Aryl- $C_2$ - $C_{22}$ -alkyl oder Aryl- $C_2$ - $C_{22}$ -alkenyl. 30

Dazu zählen beispielsweise n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid, n-Nonyl(meth)acrylamid, n-Decyl(meth)acrylamid, n-Undecyl(meth)acrylamid, 35 Tridecyl(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acrylamid, Pentadecyl(meth)acrylamid, Palmityl(meth)acrylamid, Heptadecyl(meth)acrylamid, Nonadecyl(meth)acrylamid, Arachinyl(meth)acrylamid, Behenyl(meth)acrylamid, Lignocerenyl(meth)acrylamid, Cerotinyl(meth)acrylamid, 40 Melissinyl(meth)acrylamid, Palmitoleinyl(meth)acrylamid, Oleyl(meth)acrylamid, Linolyl(meth)acrylamid, Linolenyl(meth)acrylamid, Stearyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid und Mischungen davon. Geeignete Monomere c1) sind auch die N-Alkylamide, N,N'-Dialkylamide, N-Alkyldiamide 45 und N,N'-Dialkyldiamide der Maleinsäure.

## 11

Weitere geeignete Verbindungen c1) sind die Ester der zuvor genannten,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{12}$ -Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff  $C_1$ - $C_8$ -dialkyliert sind. Dazu zählen z.B.

- 5 N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat,  
N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat,  
N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat,  
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,  
N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat,  
10 N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat etc. Bevorzugt werden  
N,N-Dimethylaminopropylacrylat und  
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat eingesetzt.

Geeignete Monomere c1) sind weiterhin die Amide der zuvor

- 15 genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Dazu zählen z.B.  
N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid,  
N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid,  
20 N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid,  
N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid,  
N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid,  
N-[4-(dimethylamino)butyl]methacrylamid,  
N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid,  
25 N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid,  
N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid etc. Besonders  
bevorzugt wird N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid (DMPMA)  
eingesetzt.

- 30 Als Monomere c1) geeignete N-Vinylamide sind beispielsweise  
N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid,  
N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid,  
N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid,  
N-Vinyl-butyramid und Mischungen davon. Bevorzugt wird  
35 N-Vinylformamid eingesetzt.

- Als Monomere c1) geeignete Ester von Vinylalkohol mit Monocarbonsäuren sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylstearat und Vinyllaurat. Bevorzugt  
40 wird Vinylacetat eingesetzt.

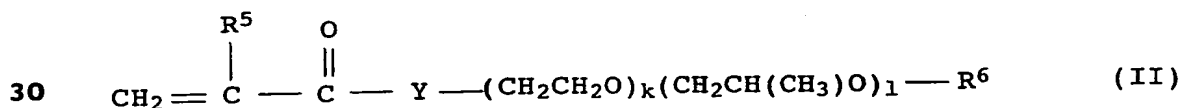
- Bevorzugte Verbindungen der Komponente c1) sind weiterhin die hinreichend wasserlöslichen Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_3$ -Alkanolen. Dazu zählen beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat,  
45 Ethyl(meth)acrylat, n-Propylacrylat und Mischungen davon. Bevorzugt wird Ethylacrylat eingesetzt. Geeignet als Monomere c1) sind

## 12

jedoch auch Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren mit  $C_4$ - $C_{30}$ -Alkanolen, bevorzugt  $C_4$ - $C_{22}$ -Alkanolen.

- Dazu zählen vorzugsweise die Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure  
 5 oder Ethacrylsäure mit einem gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkohol, wie Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat,  
 10 Arrachinyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Cetyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat,  
 15 Cyclohexylethyl(meth)acrylat, Cyclohexyl-tert.-butyl(meth)acrylat etc.

- Geeignete Monomere c1) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind  
 25 die zuvor genannten Polyalkylenglycole. Bevorzugt sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II



worin

- 35 die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 500 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

- 40  $\text{R}^5$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl steht, und

$\text{R}^6$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl steht,

- Y für O oder  $\text{NR}^7$  steht, wobei  $\text{R}^7$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl  
 45 oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl steht.

## 13

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-  
5 propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise steht R<sup>6</sup> in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl oder  
10 n-Hexyl.

Vorzugsweise steht Y in der Formel II für O oder NH.

Geeignete Polyetheracrylate c1) sind z.B. die Polykondensations-  
15 produkte der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurz-  
20 kettigen Alkohol R<sup>6</sup>-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate c1) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

25

Als Monomere c1) geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind vorzugsweise Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl(meth)acrylate, wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxy-n-propyl(meth)acrylat, etc.

30 Die anionischen Verbindungen c2) sind vorzugsweise ausgewählt unter den durch Neutralisation mit einer Base erhältlichen Salzen der zuvor beschriebenen anionogenen Verbindungen b). Geeignete Basen für die Neutralisation sind Alkalimetallbasen, wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat  
35 oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen, wie Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine. Damit eine Verbindung der Komponente c2) zugeordnet wird, muß sie während der Polymerisation bereits in Salzform vorliegen. Dazu muß eine Neutralisation entsprechen-  
40 der Verbindungen b) bereits vor der Polymerisation erfolgen.

Kationische Verbindungen c2) sind durch teilweise oder vollständige Protonierung oder Quaternisierung der Amingruppen der zuvor genannten Amingruppen-haltigen Monomere erhältlich. Geeignete  
45 Säuren zur Protonierung sind z.B. Carbonsäuren, wie Milchsäure oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure. Geeignete Alkylierungsmittel für die Quaternisierung sind

## 14

beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylhalogenide und -sulfate. Dazu zählen beispielsweise Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

5 Die zuvor genannten Monomere c) können einzeln und in Form von Mischungen eingesetzt werden. Die Monomere c) können prinzipiell jeweils teilweise oder vollständig in der ersten und der zweiten Stufe der Copolymerisation eingesetzt werden. N-Vinylamide c) werden in der Regel in der ersten Stufe eingesetzt.

10

Geeignete Monomere d) sind z.B. Vinylaromaten, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol und Vinyltoluole, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenhalogenide, wie Vinylidenchlorid, Monoolefine, wie Ethylen und Propylen, nichtaromatische Kohlenwasser-

15 stoffe mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, wie Butadien, Isopren und Chloropren sowie Mischungen davon.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Komponente e) enthalten im Wesentlichen keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel-

20 bindungen. Nach einer geeigneten Ausführungsform enthalten die Verbindungen der Komponente e) keine Siliciumatom-haltigen Gruppen.

Geeignete polyetherhaltige Verbindungen e1) sind im Allgemeinen

25 wasserlösliche oder wasserdispergierbare, nichtionische Polymere, die Polyalkylenglycolgruppen aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Polyalkylenglycolgruppen mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung e1). Als polyetherhaltige Verbindung e1) können beispielsweise die zuvor genannten Polyalkylenglycole, Polyester auf Basis von Polyalkylenglycolen sowie

30 Polyetherurethane eingesetzt werden.

Je nach Art der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomerbausteine enthalten die polyetherhaltigen Verbindungen e1) folgende

35 Struktureinheiten:

$-(CH_2)_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-O-$ ,  $-(CH_2)_4-O-$ ,  $-CH_2-CH(R^8)-O-$ , worin

R<sup>8</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

40

Die Verbindungen e1) können zusätzlich verbrückende Gruppen aufweisen, die beispielsweise ausgewählt sind unter:

$-C(=O)-O-$ ,  $-O-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-NR^a-$ ,  $-O-C(=O)-NR^a-$ ,

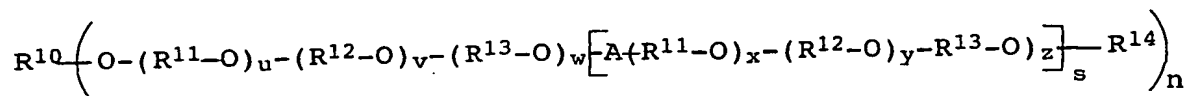
45  $-NR^b-(C=O)-NR^a-$



## 15

worin R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Cycloalkyl stehen.

Bevorzugt werden als Polyether e1) Polymerisate der allgemeinen Formel III verwendet, mit einem Molekulargewicht >300



10

(III)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

15

R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>8</sup>-C(=O)-, R<sup>8</sup>-NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>8</sup>-C(=O)-, R<sup>8</sup>-NH-C(=O)-;

20

R<sup>11</sup> bis R<sup>13</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>8</sup>)-, -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>9</sup>-CH<sub>2</sub>-;

R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl;

25

R<sup>9</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>8</sup>-C(=O)-, R<sup>8</sup>-NH-C(=O)-;

A -C(=O)-O, -C(=O)-B-C(=O)-O, -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O;

30

B -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylen, Heterocycloalkylen oder Arylen;

n 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 200;

35 s 0 bis 1000, bevorzugt 0 bis 100;

t 2 bis 12, bevorzugt 1 bis 500;

u 1 bis 5000, bevorzugt 1 bis 500;

40

v 0 bis 5000, bevorzugt 1 bis 500;

w 0 bis 5000, bevorzugt 1 bis 500;

45 x 0 bis 5000, bevorzugt 1 bis 500;

y 0 bis 5000, bevorzugt 1 bis 500;

z 0 bis 5000, bevorzugt 1 bis 500.

- 5 Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge  $C_1-C_{24}$  bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge  $C_1-C_{24}$  verethert  
10 bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden. Bevorzugt werden Polyetherurethane eingesetzt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte  $C_1-C_{12}$ -, besonders bevorzugt

- 15  $C_1-C_6$ -Alkylketten genannt.

- Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich größer 300 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders  
20 bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

- Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid  
25 und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können  
30 auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige Verbindungen eingesetzt werden.

- Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin  
40 oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.  
45

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure,

Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der Copolymere A) eine Komponente e1) eingesetzt, die wenigstens ein Polyetherurethan umfasst.

Geeignete Polyetherurethane sind die Kondensationsprodukte von Polyetherpolyolen, wie Polyetherdiolen, mit Polyisocyanaten, wie Diisocyanaten. Geeignete Polyetherpolyole sind die zuvor genannten Polyalkylenglycole, die beispielsweise aus der Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, oder aus der Umsetzung von einem oder mehreren Alkylenoxiden mit einem Startermolekül, das zwei oder mehr aktive Wasserstoffatome aufweist, erhältlich sind.

Geeignete Polyisocyanate sind ausgewählt unter Verbindungen mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen, Isocyanatpräpolymeren mit einer mittleren Anzahl von 2 bis 5 Isocyanatgruppen, und Mischungen davon. Dazu zählen z.B. aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Di-, Tri- und Polyisocyanate. Geeignete Diisocyanate sind z.B. Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 2,3,3-Trimethylhexamethyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,4-Phenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat und deren Isomerengemische (z.B. 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Isomer), 1,5-Naphthyldiisocyanat, 2,4- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Ein geeignetes Triisocyanat ist z.B. Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat. Weiterhin geeignet sind Isocyanatpräpolymere und Polyisocyanate, die durch Addition der zuvor genannten Isocyanate an polyfunktionelle hydroxyl- oder amingruppenhaltige Verbindungen erhältlich sind. Weiterhin geeignet sind Polyisocyanate, die durch Biuret- oder Isocyanuratbildung entstehen. Bevorzugt werden Hexamethyldiisocyanat, trimerisiertes Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4-Toluyldiisocyanat, 2,6-Toluyldiisocyanat, und Mischungen davon, eingesetzt.

Als Propfgrundlage eignen sich weiterhin Polymerisate e2), die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkoholeinheiten besitzen. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Polyvinylalkoholeinheiten. Solche Polymerisate werden üblicherweise durch Polymerisation eines Vinylesters und anschließender zumindest teilweiser Alkoholyse,

Aminolyse oder Hydrolyse hergestellt. Bevorzugt sind Vinylester linearer und verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, ganz besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Die Vinylester können selbstverständlich auch im Gemisch eingesetzt werden.

5

Als Comonomere des Vinylesters zur Synthese der Pfropfgrundlage e2) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid,

10 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethyllsulfat, Diallammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

Die Herstellung der Pfropfgrundlage e2) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions-

15 oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die  
20 üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

25

Zur Herstellung der Pfropfgrundlage e2) werden die Estergruppen der ursprünglichen Monomere und gegebenenfalls weiterer Monomere nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Amino-

30 Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer Base oder Säure, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen  
35 eingesetzt, Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base bzw. Säure, von der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit und dem Wassergehalt der Lösung.

40

Besonders bevorzugte Propfgrundlagen e2) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender  
45 zumindest teilweiser Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse hergestellt werden. Solche Polyvinylalkoholeinheiten enthaltenden Polymere sind unter dem Namen Mowiol® erhältlich.

Das erfindungsgemäße und in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Copolymer A) ist vorzugsweise erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- 5 - 20 bis 90 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams a),
- 1 bis 20 Gew.-% wenigstens einer Verbindung b) und
- 5 bis 65 Gew.-% wenigstens einer Verbindung c)

10

in Gegenwart wenigstens einer Komponente e).

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat A) erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

15

a) 20 bis 90 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam,

b) 1 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylsäure,

20

c) 5 bis 65 Gew.-% wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Polyalkylenglycol(meth)acrylaten und Mischungen davon,

25

in Gegenwart wenigstens einer Komponente e).

Ein bevorzugtes Copolymerisat A) ist beispielsweise erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

30

a) 25 bis 80 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam,

35 b) 1 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure,

c1) 5 bis 45 Gew.-% Acrylamid,

c2) 0 bis 6 Gew.-% wenigstens eines Monomeren mit mindestens einer kationischen Gruppe pro Molekül, bevorzugt protonisiertes oder quaternisiertes Dimethylaminoethylmethacrylat,

40

in Gegenwart wenigstens einer Komponente e).

45

## 20

Das Gewichtsmengenverhältnis der Gesamtmenge der Komponenten a) bis d) zur Komponente e) beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 50:1 bis 3:1.

- 5 Die Herstellung der Copolymere A) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z.B. Lösungs-, Fällungs-, Emulsions-, umgekehrte Emulsions-, Suspensions- oder umgekehrte Suspensions-Polymerisation. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation.

## 10 Schritt i)

- Erfindungsgemäß wird im ersten Schritt der radikalischen Copolymerisation wenigstens ein N-Vinylactam a), gegebenenfalls wenigstens ein Monomer c) in Gegenwart wenigstens eines Teils der Komponente e) unter Erhalt des ersten Polymerisats A1) polymerisiert.

- Die eingesetzten Monomere können teilweise oder vollständig in der Reaktionszone vorgelegt werden. Vorzugsweise werden die Monomere nicht oder nur teilweise in der Reaktionszone vorgelegt und dieser im Übrigen nach Maßgabe ihres Verbrauchs kontinuierlich zugeführt. Die Zuführung mehrerer Monomere kann separat oder in Gemischen erfolgen.

- 25 Die Polymerisation in Schritt i) erfolgt in Gegenwart wenigstens eines Teils der Komponente e). Diese kann entweder vollständig zu Beginn der Polymerisation in der Reaktionszone vorgelegt oder teilweise oder vollständig im Verlauf der Polymerisation der Reaktionszone zugeführt werden.

## 30

Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in Schritt i) in Wasser als Lösungsmittel.

- Die Polymerisationstemperatur in Schritt i) liegt vorzugsweise in einem Bereich von 30 bis 140°C, insbesondere 50 bis 90°C. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in Schritt i) bei einem pH-Wert von mindestens 6,0, besonders bevorzugt mindestens 6,5, insbesondere mindestens 7.

- 40 Das in Schritt i) erhaltene Polymerisat A1) kann vor der weiteren Umsetzung in Schritt ii) gewünschtenfalls isoliert und/oder nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden gereinigt werden. Dazu zählt beispielsweise die Sprühtrocknung. Die erhaltenen Polymerisate A1) stellen neue Zwischenprodukte dar, die neben einem Einsatz in Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens auch als Grundlage zur Herstellung weiterer Polymere (z.B. im Sinne einer Pfropfung) dienen können. Vorzugsweise wird das in Schritt i) er-

haltene Reaktionsgemisch ohne Aufarbeitung im Folgeschritt ii) eingesetzt.

Schritt ii)

5

Erfindungsgemäß wird im zweiten Schritt der radikalischen Copolymerisation das Präpolymer A1) mit wenigstens einem Monomer b) unter Erhalt des Copolymers A) umgesetzt. Gewünschtenfalls können auch in Schritt ii) Monomere c) als Comonomere eingesetzt werden.

10 Die Monomere d), soweit eingesetzt, werden zwingend als Comonomere in Schritt ii) eingesetzt. Falls in Schritt ii) ein verbliebener Teil der Komponente e) eingesetzt wird, so kann dieser vollständig zu Beginn des zweiten Polymerisationsschrittes oder im Verlauf der Polymerisation der Reaktionszone zugeführt werden.

15

Die in Schritt ii) eingesetzten Monomere werden vorzugsweise nach Maßgabe ihres Verbrauchs der Reaktionszone zugeführt. Wasserlösliche Monomere können vorzugsweise als wässrige Lösung, weniger wasserlösliche oder wasserunlösliche beispielsweise als wässrig/

20 alkoholische oder alkoholische Lösung eingesetzt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in Schritt ii) in einem Wasser/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanol-Gemisch als Lösungsmittel. Dazu werden dem Reaktionsgemisch aus Schritt i) vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% wenigstens eines Alkohols, bezogen auf die Gesamtlösungsmittelmenge, zugesetzt. Bevorzugt sind Wasser/Ethanol-Gemische.

25

Die Polymerisationstemperatur in Schritt ii) liegt vorzugsweise in einem Bereich von 40 bis 140°C. Vorzugsweise wird die Reaktionstemperatur nach Beendigung der Monomerzugabe auf mindestens 90°C, bevorzugt mindestens 100°C, zur Vervollständigung der Polymerisation, erhöht.

30

Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in Schritt ii) bei einem pH-Wert von weniger als 6,5, speziell höchstens 6.

35

Die Polymerisation erfolgt in beiden Schritten üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.

40

Zur Herstellung der Polymerisate können die eingesetzten Monomere der Komponenten a) bis d) in Gegenwart der Komponente e) sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung

45

energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

- Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können in  
5 beiden Schritten die hierfür üblichen Peroxo- und/oder  
Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder  
Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid,  
Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat,  
tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat,  
10 tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid,  
Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid,  
Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid,  
tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat,  
Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,  
15 Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid  
oder 2,2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch  
Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B.  
Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat,  
tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit,  
20 tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

- Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen  
25 bezogen auf eingesetzte Monomere liegen für beide Stufen gemein-  
sam im Allgemeinen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwi-  
schen 0,1 und 5 Gew.-%.

- Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung  
30 wenigstens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Copo-  
lymers A) durch radikalische Copolymerisation, wie zuvor be-  
schrieben.

- Copolymere A), die Säuregruppen enthalten, können teilweise neu-  
35 tralisiert werden, mit der Maßnahme, dass das resultierende Copo-  
lymer noch anionogene Gruppen entsprechend einem einpolymerisier-  
ten Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-% der Komponente b) enthält. Geei-  
gnete Basen zur Neutralisation sind die zuvor zur Neutralisation  
der ionogenen Monomere b) genannten. Polymere mit Amingruppen  
40 können auch durch Umsetzung mit Säuren oder Quaternisierungsmi-  
teln, z.B. mit Alkylierungsmitteln, wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylhalogeniden  
oder -sulfaten in kationische Gruppen überführt werden. Geeignete  
Säuren und Alkylierungsmittel wurden zuvor genannt. In aller Re-  
gel weisen die erhaltenen Salze der Polymere eine bessere Wasser-  
45 löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht  
neutralisierten oder quaternisierten Polymere.



Wird bei der Herstellung der Polymere ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z.B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden. Zur Konservierung können den Copolymeren übliche  
5 Konservierungsmittel zugesetzt werden. Ein bevorzugtes Konservierungsmittel ist Ethanol.

Die Polymerlösungen und -dispersionen können durch verschiedene Trocknungsverfahren, wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray  
10 Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung eingesetzt. Die so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lassen sich vorteilhafterweise durch Lösen bzw. Redispersieren in Wasser erneut in eine  
15 wässrige Lösung bzw. Dispersion überführen. Pulverförmige Copolymere haben den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit und zeigen in der Regel eine geringere Neigung für Keimbefall.

Gegenstand der Erfindung sind auch die Copolymere A).

20

Der kosmetisch akzeptable Träger ist vorzugsweise ausgewählt unter

i) Wasser,

25

ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen,

iii) Treibgasen, vorzugsweise Propan/Butan-Gemischen und Dimethylether,  
30

iv) Ölen, Fetten, Wachsen,

v) von iv) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,  
35

vi) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,

vii) Fettsäuren,

40

viii) Fettalkoholen

und Mischungen davon.

45 Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens einen hydrophilen kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Träger auf. Geeignete hydrophile Träger sind ausgewählt unter Wasser,

1-, 2- oder mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbit, etc.

- 5 Zur Herstellung von Aerosol-Formulierungen (Sprays) können die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Treibgas (Treibmittel) aufweisen. Dazu zählen beispielsweise Propan, n-Butan, n-Pentan, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkangemische, Dimethylether, etc.
- 10 Die erfindungsgemäßen Mittel können als Träger auch z.B. eine Öl- bzw. Fettkomponente aufweisen, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen geringer Polarität, wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit mehr als 8 C-Atomen, wie Tetradecan, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; tierischen und pflanzlichen Ölen; Wachsen; Wachsestern; Vaseline; Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z.B. die Ester von C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Monoalkoholen mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäuren, wie Isopropylisostearat,
- 15 n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat, iso-Propylpalmitat, Hexacosanylpalmitat, Octacosanylpalmitat, Triacontanylpalmitat, Dotriacontanylpalmitat, Tetratriacontanylpalmitat, Hexacosanylstearat, Octacosanylstearat, Triacontanylstearat, Dotriacontanylstearat,
- 25 Tetratriacontanylstearat; Salicylaten, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Salicylaten, z.B. Octylsalicylat; Benzoatestern, wie C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosmetischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmonolaurat, Polyethylenglykolmonolaurat, C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylactaten, etc. und
- 30 Mischungen davon.

Geeignete Siliconöle sind z.B. lineare Polydimethylsiloxane, Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen davon. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane

35 und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugte cyclische Siloxane weisen 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind z.B. unter der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

40

- Bevorzugte Öl- bzw. Fettkomponenten sind ausgewählt unter Paraffin und Paraffinölen; Vaseline; natürlichen Fetten und Ölen, wie Castoröl, Sojaöl, Erdnussöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl, Avocadoöl, Kakaobutter, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Ricinusöl, Le-
- 45 bertran, Schweineschmalz, Walrat, Spermacetöl, Spermol, Weizenkeimöl, Macadamianussöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl; Fettalkoholen, wie Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol,

Oleylalkohol, Cetylalkohol; Fettsäuren, wie Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und davon verschiedenen gesättigten, ungesättigten und substituierten Fettsäuren; Wachsen, wie Bienenwachs, Carnaubawachs, Candililla-  
5 wachs, Walrat sowie Mischungen der zuvor genannten Öl- bzw. Fett-  
komponenten.

Geeignete kosmetisch und pharmazeutisch verträgliche Öl- bzw. Fettkomponenten sind in Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Re-  
10 zepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Verlag Hüthig, Heidelberg, S. 319-355 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln kann es sich um hautkosmetische, dermatologische oder haarkosmetische Mittel han-  
15 deln.

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste vor. Gewünschtenfalls können auch Lipo-  
20 somen oder Mikrospären eingesetzt werden. Bevorzugte Formulierungen sind Gele, Schäume und Sprays. Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere A) weisen vorteilhafterweise eine hohe Verträglichkeit mit anderen kosmetischen und pharmazeutischen Inhaltsstoffen, insbesondere Haarpolymeren, auf.  
25 Sie eignen sich besonders zur Herstellung klarer, fester-Gele-

Die erfindungsgemäßen kosmetisch oder pharmazeutisch aktiven Mittel können zusätzlich kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sowie Hilfsstoffe enthalten.

30

Geeignete kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sind z.B. färbende Wirkstoffe, Haut- und Haarpigmentierungsmittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Bleichmittel, Keratin-härtende Stoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, Lichtfilterwirkstoffe,  
35 Repellentwirkstoffe, hyperemisierend wirkende Stoffe, keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe, Antischuppenwirkstoffe, Antiphlogistika, keratinisierend wirkende Stoffe, antioxidativ bzw. als Radikalfänger aktive Wirkstoffe, hautbefeuchtende oder -feuchthaltende Stoffe, rückfettende Wirkstoffe, anti-  
40 erythematös oder antiallergisch aktive Wirkstoffe und Mischungen davon.

Künstlich hautbräunende Wirkstoffe, die geeignet sind, die Haut ohne natürliche oder künstliche Bestrahlung mit UV-Strahlen zu  
45 bräunen, sind z.B. Dihydroxyaceton, Alloxan und Walnussschalenextrakt. Geeignete Keratin-härtende Stoffe sind in der Regel Wirkstoffe, wie sie auch in Antitranspirantien eingesetzt werden, wie

- z.B. Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumhydroxychlorid, Aluminiumlactat, etc. Antimikrobielle Wirkstoffe werden eingesetzt, um Mikroorganismen zu zerstören bzw. ihr Wachstum zu hemmen und dienen somit sowohl als Konservierungsmittel als auch als desodorierend
- 5 wirkender Stoff, welcher die Entstehung oder die Intensität von Körpergeruch vermindert. Dazu zählen z.B. übliche, dem Fachmann bekannte Konservierungsmittel, wie p-Hydroxybenzoesäureester, Imidazolidinyl-Harnstoff, Formaldehyd, Sorbinsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, etc. Derartige desodorierend wirkende Stoffe sind
- 10 z.B. Zinkricinoleat, Triclosan, Undecylensäurealkylolamide, Citronensäuretriethylester, Chlorhexidin etc. Geeignete Lichtfilterwirkstoffe sind Stoffe, die UV-Strahlen im UV-B- und/oder UV-A-Bereich absorbieren. Geeignete UV-Filter sind z.B. 2,4,6-Triaryl-1,3,5-triazine, bei denen die Arylgruppen jeweils wenigstens
- 15 einen Substituenten tragen können, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxy, Alkoxy, speziell Methoxy, Alkoxycarbonyl, speziell Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin p-Aminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Benzophenone, Campherderivate sowie UV-Strahlen abhaltende Pig-
- 20 mente, wie Titandioxid, Talkum und Zinkoxid. Geeignete Repellentwirkstoffe sind Verbindungen, die in der Lage sind, bestimmte Tiere, insbesondere Insekten, vom Menschen abzuhalten oder zu vertreiben. Dazu gehört z.B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, N,N-Diethylm-toluamid etc. Geeignete hyperemisierend wirkende Stoffe, welche
- 25 die Durchblutung der Haut anregen, sind z.B. ätherische Öle, wie Latschenkiefer, Lavendel, Rosmarin, Wacholderbeer, Roskastanienextrakt, Birkenblätterextrakt, Heublumenextrakt, Ethylacetat, Campher, Menthol, Pfefferminzöl, Rosmarinextrakt, Eukalyptusöl, etc. Geeignete keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe
- 30 sind z.B. Salicylsäure, Kalziumthioglykolat, Thioglykolsäure und ihre Salze, Schwefel, etc. Geeignete Antischuppen-Wirkstoffe sind z.B. Schwefel, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelricinolpolyethoxylat, Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion, etc. Geeignete Antiphlogistika, die Hautreizungen entgegenwirken, sind
- 35 z.B. Allantoin, Bisabolol, Dragosantol, Kamillenextrakt, Panthenol, etc.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können als kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirkstoff (wie auch gegebenenfalls als

40 Hilfsstoff) wenigstens ein kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptables von Verbindungen der Komponente A) verschiedenes Polymer enthalten. Dazu zählen ganz allgemein nichtionische, anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere. Bevorzugt werden wasserlösliche nichtionische Polymere eingesetzt.

Bevorzugte Polymere sind nichtionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyvinylcaprolactam, z.B. Luviskol® Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, z.B. Luviskol® VA 37 (BASF); Polyamide, z.B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z.B. in der DE-A-43 33 238 beschrieben sind. Bevorzugt sind weiterhin Homo- und Copolymere von Vinylacetat, wie sie z.B. in der US 5,632,977 beschrieben sind.

Bevorzugte Polymere sind auch nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z.B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

15

Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, Polyasparaginsäure und deren Salze, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z.B. Luvimer® MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong); Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, gegebenenfalls mit Alkohol umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z.B. C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester der Meth(acrylsäure), C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylester, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure. Beispiele für anionische Polymere sind weiterhin Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (National Starch) und Gafset® (GAF) im Handel sind und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Weitere geeignete Polymere sind das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer und Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-haltige Polyester. Bevorzugt sind weiterhin Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymere, wie z.B. Luviflex® Soft und Methacrylsäure/tert.-Butylacrylat-Pfropfcopolymere auf Polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate, wie z.B. Luviflex® Silk.

45

Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidocopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan. Geeignete kationische (quaternisierte) Polymere sind auch Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen) und kationische Polymere auf pflanzlicher Basis, z.B. Guarpolymere, wie die Jaguar®-Marken der Fa. Rhodia.

Geeignete Polymere sind auch amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und -Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®).

Die Formulierungsgrundlage erfindungsgemäßer pharmazeutischer Mittel enthält bevorzugt pharmazeutisch akzeptable Hilfsstoffe. Pharmazeutisch akzeptabel sind die im Bereich der Pharmazie, der Lebensmitteltechnologie und angrenzenden Gebieten bekanntermaßen verwendbaren Hilfsstoffe, insbesondere die in einschlägigen Arzneibüchern (z.B. DAB Ph. Eur. BP NF) gelisteten sowie andere Hilfsstoffe, deren Eigenschaften einer physiologischen Anwendung nicht entgegenstehen.

Geeignete Hilfsstoffe können sein: Gleitmittel, Netzmittel, emulgierende und suspendierende Mittel, konservierende Mittel, Antioxidantien, Antireizstoffe, Chelatbildner, Emulsionsstabilisatoren, Filmbildner, Gelbildner, Geruchsmaskierungsmittel, Harze, Hydrokolloide, Lösemittel, Lösungsvermittler, Neutralisierungsmittel, Permeationsbeschleuniger, Pigmente, quaternäre Ammoniumverbindungen, Rückfettungs- und Überfettungsmittel, Salben-,

5 Creme- oder Öl-Grundstoffe, Siliconderivate, Stabilisatoren, Sterilantien, Treibmittel, Trocknungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel, Wachse, Weichmacher, Weißöle. Eine diesbezügliche Ausgestaltung beruht auf fachmännischem Wissen, wie sie beispielsweise in Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996, dargestellt sind.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen dermatologischen Mittel können die Wirkstoffe mit einem geeigneten Hilfsstoff (Exzipient) vermischt oder verdünnt werden. Exzipienten können feste, halb feste oder flüssige Materialien sein, die als Vehikel, Träger oder Medium für den Wirkstoff dienen können. Die Zumischung weiterer Hilfsstoffe erfolgt gewünschtenfalls in der dem Fachmann  
15 bekannten Weise.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Hautreinigungsmittel.

20 Bevorzugte Hautreinigungsmittel sind Seifen von flüssiger bis gelförmiger Konsistenz, wie Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, pasteuse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, wie Waschlotionen,  
25 Duschbäder und -gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um kosmetische Mittel zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemittel oder Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.  
30

Besonders bevorzugt handelt es sich um Hautpflegemittel, Intimpflegemittel, Fußpflegemittel, Lichtschutzmittel, Sonnenschutzmittel, Repellents, Rasiermittel, Haarentfernungsmittel, Antiaknemittel, Make-ups, Mascara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajalstifte, Eyeliner, Rouges und Augenbrauenstifte.  
35

Bei den erfindungsgemäßen Hautpflegemitteln handelt es sich insbesondere um W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthaltelotionen.  
40

Hautkosmetische und dermatologische Mittel auf Basis der zuvor  
45 beschriebenen Polymere A) zeigen vorteilhafte Wirkungen. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Po-

## 30

lymere können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

5

Hautkosmetische und dermatologische Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein Copolymer A) in einem Anteil von etwa 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mit-

10 tels.

Besonders Lichtschutzmittel auf Basis der Copolymere A) besitzen die Eigenschaft, die Verweilzeit der UV-absorbierenden Inhaltsstoffe im Vergleich zu gängigen Hilfsmitteln wie Polyvinylpyrrolidon zu erhöhen.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch, Spray (Pumpspray oder treibmittelhaltiger Spray) oder Lotion appliziert werden.

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den Polymeren A) und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten.

25 Dazu zählen vorzugsweise Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, 30 Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silicone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und 35 synthetischen Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäuren, Wachsester, 40 wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und azetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt 45 werden sollen.



## 31

Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Mittel in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salben-  
10 Grundlagen, usw.

Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden. Die Emulsionen enthalten neben dem Copolymer A) in der Regel übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen  
20 der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine geeignete Emulsion, z.B. für eine Hautcreme etc., enthält im Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten  
25 Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist.

Der Anteil des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsionstyp bevorzugt etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Vorzugsweise beträgt der Anteil der Fettphase etwa 20  
30 bis 60 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Anteil der wässrigen Phase etwa 20 und 70 %, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um solche, die in diesem Emulsionstyp üblicherweise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Sorbitan-Fettsäureestern; Estern  
35 von Hydroxystearinsäure und C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Fettalkoholen; Mono- und Diestern von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und Glycerin oder Polyglycerin; Kondensaten von Ethylenoxid und Propylenglykolen; oxypropylenierten/oxyethylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen; aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Mole-  
40 kulargewicht, wie Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxyethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen; und Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolinalkohol.

Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, sind: Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie  
5 Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsendpunkt bei 410°C liegt, wie z.B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter  
10 Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie  
15 Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, können neben den Polymeren A) auch Wachse verwendet werden, wie z.B. Carnaubawachs,  
20 Candilillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Im Allgemeinen werden die Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt,  
25 dass die Fettphase und der Emulgator in einen Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur von etwa 50 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe zu und fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher etwa auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man gegebenenfalls  
30 falls die wasserlöslichen Ingredienzien vorher gelöst hat. Man rührt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit erhält und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.

35 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat.

Solche Formulierungen enthalten wenigstens ein Polymer A) sowie  
40 üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder nichtionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind im Allgemeinen ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren, Konservierungsstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbild-  
45 nern, Hautkonditioniermitteln und Feuchthaltemitteln.

Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

- 5 In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Acylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen. Dazu zählt z.B. Natriumlaurylsulfat.

20 Geeignete amphotere Tenside sind z.B. Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

25 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkyl-  
30 lenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside oder Sorbitanetherester geeignet.

35 Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulose-  
40 derivate (Polyquaternium-4, -10), Guarhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem  
45 N-Vinylimidazol (Polyquaterinium-16, -44, -46), Copolymere aus

N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene Glykol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Haarbehandlungsmittel.

Erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein Copolymer A) in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels, Schaumfestigers, Haarmousses, Shampoos, Haarsprays oder Haarschaums vor. Haarsprays umfassen dabei sowohl Aerosolsprays als auch Pumpsprays ohne Treibgas. Haarschäume umfassen sowohl Aerosolschäume wie auch Pumpschäume ohne Treibgas.

Haarsprays und Haarschäume umfassen vorzugsweise überwiegend oder ausschließlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Komponenten. Sind die in den erfindungsgemäßen Haarsprays und Haarschäumen eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte dieser Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Bevorzugte Haarbehandlungsmittel liegen in Form einer wässrigen Dispersion oder in Form einer alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Lösung vor. Beispiele geeigneter Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol und Mischungen davon.

Weiter können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel im Allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glykol; Emollienzen; Parfüms; Tenside; UV-Absorber; Farbstoffe; antistatische Mittel; Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit; Konservierungsmittel; und Entschäumer.

Wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Haarspray formuliert sind, enthalten sie eine ausreichende Menge eines Treibmittels, beispielsweise einen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder Ether, wie Propan, Butan, Isobutan oder Dimethylether. Als Treibmittel  
5 sind auch komprimierte Gase brauchbar, wie Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Die Menge an Treibmittel kann dabei gering gehalten werden, um den VOC-Gehalt nicht unnötig zu erhöhen. Sie beträgt dann im Allgemeinen nicht mehr als 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Gewünschtenfalls sind aber auch höhere  
10 VOC-Gehalte von 85 Gew.-% und darüber möglich.

Die zuvor beschriebenen Polymere A) können auch in Kombination mit anderen Haarpolymeren in den Mitteln zur Anwendung kommen. Geeignete Polymere sind die zuvor beschriebenen.

15 Die anderen Haarpolymere sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthalten.

Ein bevorzugtes Haarbehandlungsmittel in Form eines Gels enthält:

- 20 a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Polymers A), wie zuvor definiert,
- b) 0 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Trägers (Lösungsmittels),  
25 der ausgewählt ist unter C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoholen, insbesondere Ethanol,
- c) 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, wenigstens eines Verdickers,
- 30 d) 0 bis 50 Gew.-% eines Treibmittels,
- e) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, mindestens eines von a) verschiedenen Haarpolymeren, vorzugsweise eines wasserlöslichen nichtionischen Polymers,  
35 f) 0 bis 1 Gew.-% wenigstens eines Rückfetters, vorzugsweise ausgewählt unter Glycerin und Glycerinderivaten,
- 40 g) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe,
- h) Wasser ad 100 Gew.-%.

Ein bevorzugtes Haarbehandlungsmittel in Form eines Sprays enthält:  
45 hält:

## 36

- a) 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Polymers A), wie zuvor definiert,
- 5 b) 50 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 99 Gew.-%, eines Trägers (Lösungsmittels), ausgewählt unter Wasser und wassermischbaren Lösungsmitteln, bevorzugt C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoholen, insbesondere Ethanol, und Mischungen davon,
- 10 c) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, eines Treibmittels, vorzugsweise ausgewählt unter Dimethylether und Alkanen, wie z.B. Propan/Butan-Gemischen,
- 15 d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines von a) verschiedenen Haarpolymers, vorzugsweise eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers,
- 20 e) 0 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-%, mindestens einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Siliconverbindung,
- sowie gegebenenfalls weitere Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe, wie zuvor definiert.

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente e) mindestens ein nichtionisches, siloxanhaltiges, wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer, insbesondere ausgewählt unter den zuvor beschriebenen Polyethersiloxanen, enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

30 Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele

35

Beispiel 1: Lösungspolymerisation Methode A

Zulauf 1: 400 g Vinylpyrrolidon  
400 g Vinylcaprolactam

40

Zulauf 2: 75 g Methacrylsäure  
75 g Ethylacrylat  
170 g Ethanol

45

## 37

Zulauf 3: 15 g Wako 50 (2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid)  
135 g Wasser

5 Zulauf 4: 10 g Wako 50 (2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid)  
90 g Wasser

In einer Rührapparatur mit Rückflußkühler, Innenthermometer und  
10 drei separaten Zulaufvorrichtungen wurden 80 g von Zulauf 1, 15 g  
von Zulauf 3 und 50 g Mowiol® 4/88 (Polyvinylalkohol Fa. Hoechst)  
in 1400 g Wasser vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf ca.  
60°C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer be-  
ginnenden Viskositätserhöhung, wurde bei 60°C der Rest von Zulauf  
15 1 innerhalb von 3 Stunden und der Rest von Zulauf 3 innerhalb von  
4 Stunden zugegeben, wobei die Innentemperatur auf ca. 65°C erhöht  
wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch ca. 2 Stunden bei die-  
ser Temperatur nachpolymerisiert. Die viskose Polymerlösung wurde  
durch Zugabe von 600 g Ethanol verdünnt. Die wässrig-ethanolische  
20 Lösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von ca. 80°C ge-  
bracht. Anschließend wurde der Zulauf 2 innerhalb von 2 Stunden  
und Zulauf 4 in 3 Stunden zudosiert und polymerisiert. Nach dem  
Ende der Zugabe wurde noch ca. 2 Stunden bei einer Temperatur von  
ca. 80°C nachpolymerisiert. Das Lösungsmittel wurde durch Wasser-  
25 dampfdestillation entfernt. Die erhaltene Polymerlösung wurde bei  
einer Temperatur 95 bis 100°C solange gerührt, bis der Restmono-  
mergehalt (Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam) < 50 ppm war  
(ca. 1 Stunde). Man erhielt dabei eine ca. 30 %ige wässrige Dis-  
persion. Pulverförmige Produkte können durch Sprühtrocknen oder  
30 Gefriertrocknen erhalten werden.

In Analogie wurden alle Produkte mit Ethylacrylat (Beispiele Nr.  
6 und 20) polymerisiert.

35 Beispiel 10: Lösungspolymerisation Methode B

Zulauf 1: 300 g Vinylpyrrolidon  
300 g Vinylcaprolactam

40 Zulauf 2: 20 g Methacrylsäure  
600 g Acrylamid (50 %ige wässrige Lösung)  
30 g Dimethylaminoethylmethacrylat quaternisiert mit  
Dimethylsulfat

## 38

Zulauf 3: 15 g Wako 50 (2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid)  
135 g Wasser

5 Zulauf 4: 10 g Wako 50 (2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid)  
90 g Wasser

In einer Rührapparatur mit Rückflußkühler, Innenthermometer und  
10 drei separaten Zulaufvorrichtungen wurden 60 g Zulauf 1, 15 g Zulauf 3 und 50 g eines wasserlöslichen Polyetherurethans aus Polyethylenglycol und Hexamethylendiisocyanat in 1810 g Wasser vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf 60°C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer beginnenden Viskositätserhöhung, wurde bei 60°C der Rest von Zulauf 1 innerhalb von 3 Stunden  
15 und der Rest von Zulauf 3 innerhalb von 4 Stunden zugegeben, wobei die Innentemperatur auf ca. 65°C erhöht wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch ca. 2 Stunden bei dieser Temperatur nachpolymerisiert. Anschließend wird der Zulauf 2 innerhalb von zwei  
20 Stunden und Zulauf 4 in 3 Stunden zudosiert und bei 60°C polymerisiert. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch ca. zwei Stunden bei einer Temperatur von ca. 80°C nachpolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung wird bei einer Temperatur 95 bis 100°C solange gerührt, bis der Restmonomergehalt (Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam) < 50 ppm war (ca. 1 Stunde). Man erhielt eine ca. 30 %ige  
25 wässrige hellgelbe Polymerlösung.

Pulverförmige Produkte können durch Sprühtrocknen oder Gefrier-  
trocknen erhalten werden.

30

In Analogie wurden alle Produkte ohne Ethylacrylat (Beispiele Nr. 2-5 und 7-19) polymerisiert.

35

40

45



Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Vorlage		Schritt 1				Schritt 2				
	PVOH	P(EU)	VP	VCap	AM	VFA	MAS	AM	350- MA	EA	Q-DMA EMA
5	A		-	-	-	-	-		-	-	-
	B		-	-	-	-	-		-	-	-
	1	5	-	40	40	-	-	7,5	-	7,5	-
10	2	5	5	50	-	30	-	5	5	-	-
	3	10	-	50	-	-	30	5	5	-	-
	4	-	7	50	30	-	-	4	-	-	4
	5	-	5	40	30	-	-	3	-	19	3
15	6	5	-	30	30	-	-	10	-	15	10
	7	5	5	40	-	20	-	5	25	-	-
	8	10	-	40	-	-	20	5	-	25	-
	9	-	7	40	20	-	-	4	25	-	4
20	10	-	5	30	30	-	-	2	30	-	3
	11	10	-	30	-	-	-	5	-	50	5
	12	5	5	30	20	-	-	5	35	-	-
	13	-	3	30	22	-	-	5	-	40	-
25	14	-	5	30	20	-	-	5	35	-	5
	15	-	5	30	30	-	-	2	30	-	3
	16	10	-	30	20	30	-	5	5	-	-
	17	5	-	30	20	30	-	5	10	-	-
30	18	5	-	25	25	30	-	2,5	-	10	2,5
	19	-	5	30	20	35	-	2,5	-	5	2,5
	20	-	5	30	20	35	-	5	-	5	2,5

alle Angaben in Gew.-Teilen

PVOH: teilverseifter Polyvinylalkohol  
(Mowiol® 8-88, Fa. Clariant)

35 P(EU): Polyetherurethan aus Polyethylenglycol (Mn=4000)  
und Hexamethylendiisocyanat

VP: N-Vinylpyrrolidon

VCap: N-Vinylcaprolactam

AM: Acrylamid

VFA: N-Vinylformamid

40 MAS: Methacrylsäure

AM: Acrylamid

350-MA: Polyethylenglycolmethacrylat (Mn=350)

EA: Ethylacrylat

45 Q-DMAEMA: Dimethylaminoethylmethacrylat-Dimethylsulfat

Anwendungstechnische Eigenschaften

## Standardformulierung:

Aus 0,3 Gew.-% eines handelsüblichen Polyacrylsäureverdickers (Carbopol 940, Fa. BFGoodrich), neutralisiert mit Triethanolamin  
 5 wird ein Gel formuliert, das bei Anwendung auf dem Haar im Wesentlichen keine Conditionier- oder Festigungswirkung zeigt. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

## 10 Vergleichsbeispiele A, B:

Der Gelformulierung aus der Standardformulierung werden je 3 Gew.-% eines handelsüblichen Harpolymers (Bsp. A: Polyvinylpyrrolidon, Bsp. B: Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer) zugege-  
 15 ben. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Produkte sind hinsichtlich ihrer Klebrigkeit noch verbesserungswürdig.

## Erfindungsgemäß:

20

Der Gelformulierung aus der Standardformulierung werden je 3 Gew.-% der Copolymere 1 bis 20 als haarkosmetischer Wirkstoff zugegeben. Es resultieren klare Formulierungen mit guter Conditionier- bzw. Festigerwirkung. Die anwendungstechnischen Eigenschaften  
 25 ten sind ebenfalls in Tabelle 2 wiedergegeben.

## Bewertung:

## A) Klarheit

30	Note	Klarheit
	1	klar
	1-2	fast klar
	2	handklar (klar beim Ausbilden eines dünnen Film auf der Hand)
35	3	leicht trüb
	4	trüb
	5	sehr trüb

## B) Viskosität

40

40	Note	Viskosität
	1	sehr fest
	1-2	fest
	2	mäßig fest
45	3	fließend

## C) Klebrigkeit

Die Klebrigkeit wurde bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 % und bei Umgebungstemperatur direkt an getrockneten Filmen

5 der Gelformulierungen bestimmt.

	Note	Klebrigkeit
	1	nicht klebrig
	2	leicht klebrig
10	3	mäßig klebrig
	4	klebrig
	5	sehr klebrig

15 Tabelle 2:

	Bsp. Nr.	Klarheit	Viskosität	Klebrigkeit
	A 3% Luviskol K90 + 0,3 Carbopol 940/TEA	2	1-2	4
20	B 3% Luviskol VA64 + 0,3 Carbopol 940/TEA	1-2	2	3
	1 3% Polymer + 0,3 Carbopol 940/TEA	1	1-2	1-2
	2	2	1-2	1-2
	3	2	1-2	2
25	4	1-2	1-2	1-2
	5	1-2	1-2	2-3
	6	2	2	2
	7	2	1-2	1-2
30	8	2-3	1-2	2
	9	1	1	1-2
	10	1-2	1-2	1-2
	11	1-2	2	1-2
35	12	2	1-2	1
	13	2-3	1-2	1-2
	14	1-2	1	1-2
	15	1	1	1
	16	1-2	2	1
40	17	1	1-2	1-2
	18	1	1-2	1
	19	1-2	1	1
	20	1-2	2	1

45 A) Haargel:

## Beispiele Nr. 1-20

Haargel mit anionischem Verdicker:

5 Phase 1:	[%]	CTFA
Polymer 1-20 (30 %ige wässrige Lösung)	10,0	
Glycerin	0,2	
D-Panthenol USP	0,1	Panthenol
10 Triethanolamin	0,5	
Wasser dest.	39,2	
Zusatzstoffe, Konservierungsmittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm	q.s.	
15 Phase 2:		
Carbopol 940 (1 %ige wässrige Suspension)	30,0	Carbomer
Wasser dest.	20,0	

20 Zur Herstellung des Haargels werden die Komponenten eingewogen und homogenisiert, dabei wird Phase 2 in Phase 1 eingerührt.

## Beispiele Nr. 21-30

25 Haargel mit einem weiteren Festigerpolymer und Verdicker:

Phase 1:	[%]	CTFA
30 Polymer 1, 4, 5, 9, 10, 11, 17-20 (30 %ige wässrige Lösung)	7,0	
Luviskol VA 64	1,0	Vinylpyrrolidon- vinylacetat- Copolymer
Uvinul MS 40	0,2	Benzophenon-4
35 Glycerin	0,2	
D-Panthenol USP	0,1	Panthenol
Triethanolamin	0,5	
Ethanol	10,0	
Wasser dest.	31,0	
40 Zusatzstoffe, Konservierungsmittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm	q.s.	
Phase 2:		
45 Carbopol 940 (1 %ige wässrige Suspension)	30,0	Carbomer
Wasser dest.	20,0	

## 43

Zur Herstellung des Haargels werden die Komponenten eingewogen und homogenisiert, dabei wird Phase 2 in Phase 1 eingerührt.

## B) Schaumfestiger:

5

Beispiele Nr. 31-40

Schaum Conditioner: [%]

10 Polymer 1-4, 15-20

(30 %ige wässrige Lösung) 15,0

Cremophor A 25 (Cetareth 25/BASF) 0,2

Comperlan KD (Coamide DEA/Henkel) 0,1

Wasser 74,7

15 Dimethylether 10,0

Zusatzstoffe, Konservierungsmittel, Parfüm q.s.

Zur Herstellung des Schaum Conditioners werden die Komponenten eingewogen und unter Rühren gelöst. Anschließend werden sie in

20 einen Spender abgefüllt und das Treibgas zugesetzt.

## C) Haarspray:

Beispiele Nr. 41-50

25

VOC 80 Aerosol-Haarspray [%]

Polymer Nr. 1, 6, 9, 10, 12-15, 19, 20

(30 %ige wässrige Lösung) 5,0

30 Luviset PUR 1,50

Wasser 13,50

Dimethylether 40,00

Ethanol 40,00

Zusatzstoffe, Silikon, Parfüm, Entschäumer q.s.

35

Beispiele Nr. 51-60

VOC 55 Aerosol-Haarspray [%]

40

Polymer Nr. 1, 6, 9, 10, 12-15, 19, 20

(30 %ige wässrige Lösung) 7,0

Luviset PUR 1,00

Wasser 37,00

45 Dimethylether 35,00

Ethanol 20,00

## 44

Zusatzstoffe, Silikon, Parfüm, Entschäumer q.s.

Beispiele Nr. 61-70

5

VOC 55 Handpumpen-Spray [%]

Polymer Nr. 1, 6, 9, 10, 12-15, 19, 20  
(30 %ige wässrige Lösung)

10,0

10 Wasser

35,00

Ethanol

55,00

Zusatzstoffe, Silikon, Parfüm, Entschäumer q.s.

15 D) Shampoo:

Beispiele Nr. 71-80

Conditioner Shampoo: [%]

20

A) Texapon NSO 28 %ig

(Sodium Laureth Sulphate/Henkel)

50,0

Comperlan KD (Coamide DEA/Henkel)

1,0

Polymer Nr. 4, 5, 9-11, 14, 15, 18-20

25 (30 %ige wässrige Lösung)

3,0

Wasser

17,0

Parfümöl

q.s.

B) Wasser

27,5

30 Natriumchlorid

1,5

Konservierungsmittel

q.s.

Zur Herstellung des Shampoos werden die Komponenten der jeweiligen Phasen A) bzw B) eingewogen und unter Rühren homogenisiert.

35 Dann wird Phase B) langsam in Phase A) eingerührt.

Verwendung in der Hautkosmetik:

Beispiele Nr. 81-100

40

Standard O/W-Creme:

Ölphase:

[%]

CTFA Name

45 Cremophor A6

3,5

Ceteareth-6 (und)  
Stearyl Alkohol

Cremophor A25

3,5

Ceteareth-25

45

Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glyceryl Stearat
Paraffinöl	7,5	Paraffin Oil
Cetylalkohol	2,5	Cetyl Alkohol
Luvitol EHO	3,2	Cetearyl Octanoat
5 Vitamin-E-acetat	1,0	Tocopheryl Acetat
Nip-Nip	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

Wasser-Phase: [%]

10

Polymer Nr. 1-20		
(30 %ige wässrige Lösung)	3,0	
Wasser	74,6	Water
1,2-Propylenglycol	1,5	Propylene Glycol
15 Germall II	0,1	Imidazolidinyl-Urea

Zur Herstellung der Creme werden die Komponenten der Ölphase und der Wasserphase jeweils getrennt eingewogen und unter Rühren bei einer Temperatur von 80°C homogenisiert. Dann wird die Wasserphase  
 20 langsam in die Ölphase eingerührt. Unter Rühren läßt man langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

Beispiele Nr. 101-120

25 Tageslotion:

Ölphase: [%] CTFA Name

30 Cremophor A6	1,5	Ceteareth-6 (und) Stearyl Alkohol
Cremophor A25	1,5	Ceteareth-25
Glycerinmonostearat s.e.	5,0	Glyceryl Stearat
Uvinul MS 40	0,5	Benzophenone-4
Paraffinöl	3,5	Paraffin Oil
35 Cetylalkohol	0,5	Cetyl Alkohol
Luvitol EHO	10,0	Cetearyl Octanoate
D-Panthenol 50 P	3,0	Panthenol und Propylenglycol
Vitamin-E-acetat	1,0	Tocopheryl Acetat
40 Tegiloxan 100	0,3	Dimethicon
Nip-Nip	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

Wasser-Phase: [%]

45

Polymer Nr. 1-20	
(30 %ige wässrige Lösung)	1,5

46

Wasser  
1,2-Propylenglycol  
Germall II

70,0 Water  
1,5 Propylene Glycol  
0,1 Imidazolidinyl-Urea

5 Zur Herstellung der Creme werden die Komponenten der Ölphase und der Wasserphase jeweils getrennt eingewogen und unter Rühren bei einer Temperatur von 80°C homogenisiert. Dann wird die Wasserphase langsam in die Ölphase eingerührt. Unter Rühren läßt man langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

10

15

20

25

30

35

40

45



## Patentansprüche

- 5 1. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel enthaltend in einem  
kosmetisch akzeptablen Träger wenigstens ein wasserlösliches  
oder wasserdispergierbares Copolymer A), das durch zweistu-  
fige radikalische Copolymerisation eines Monomergemisches aus
- 10 a) 20 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
Komponenten a) bis d), wenigstens eines N-Vinyllactams,
- b) 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kom-  
ponenten a) bis d), wenigstens einer Verbindung mit einer  
15 radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesät-  
tigten Doppelbindung und mindestens einer anionogenen  
Gruppe pro Molekül,
- c) 0,1 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kom-  
ponenten a) bis d), wenigstens einer radikalisch polyme-  
20 risierbaren Verbindung, die ausgewählt ist unter
- c1) offenkettigen,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbin-  
dungen der allgemeinen Formel I



30

wobei

35

einer der Reste  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  für eine Gruppe der Formel  
 $\text{CH}_2=\text{CR}^3$ - mit  $\text{R}^3 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl steht und der an-  
dere für H, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, den N-  
Alkyl- und N,N-Dialkyl-Derivaten davon oder einen Po-  
lyetherrest mit mindestens 5 Alkylenoxideinheiten  
steht, und

40

X für O oder  $\text{NR}^4$  steht, wobei  $\text{R}^4$  für Wasserstoff,  
 $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkyl oder einen Polyetherrest mit mindestens 5  
Alkylenoxideinheiten steht,

45

c2) Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer anionischen oder kationischen Gruppe pro Molekül,

5

d) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens eines von a) bis c) verschiedenen copolymerisierbaren Monomeren

10

in Gegenwart wenigstens einer wasserlöslichen Komponente e), die ausgewählt ist unter

e1) polyetherhaltigen Verbindungen, und/oder

15

e2) Polymeren, die mindestens 50 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die sich von Vinylalkohol ableiten,

erhältlich ist, wobei man:

20

i) die Monomere a) und gegebenenfalls wenigstens einen Teil der Monomere c) in Gegenwart wenigstens eines Teils der Komponente e) unter Erhalt eines ersten Polymerisats A1) polymerisiert, und

25

ii) die Monomere b) und falls vorhanden d) sowie die nicht bereits in Schritt i) eingesetzten Monomere c) und Verbindungen e) zugibt und unter Erhalt des Copolymers A) polymerisiert.

30

2. Mittel nach Anspruch 1, wobei die Komponente c) wenigstens eine Verbindung umfaßt, die ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, Amid- $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl-, N-Polyalkylen-glycol-, N,N-Dialkyl-, Aminoalkyl-, (N-Alkylamino)alkyl-,  
35 (N,N-Dialkylamino)alkyl- und N,N-Di(polyalkenylglycol)-Derivaten, Alkyl(meth)acrylaten, Polyetheracrylaten und Mischungen davon.

40

3. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente e) wenigstens ein Polyetherurethan e1) umfaßt.

4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A) erhältlich ist durch radikalische Copolymerisation von

45

20 bis 90 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams a),

1 bis 20 Gew.-% wenigstens einer Verbindung b) und

5 bis 65 Gew.-% wenigstens einer Verbindung c)

5 in Gegenwart wenigstens einer Komponente e).

5. Mittel nach Anspruch 4, wobei das Copolymerisat A) erhältlich ist durch radikalische Copolymerisation von

10 a) 20 bis 90 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam,

b) 1 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylsäure,

15 c) 5 bis 65 Gew.-% wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Polyalkylenglycol(meth)acrylaten und  
20 Mischungen davon,

in Gegenwart wenigstens einer Komponente e).

25 6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der kosmetisch akzeptable Träger ausgewählt ist unter

i) Wasser,

30 ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen,

iii) Treibgasen,

35 iv) Ölen, Fetten, Wachsen,

v) von iv) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,

40 vi) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,

vii) Fettsäuren,

45 viii) Fettalkoholen

und Mischungen davon.

## 50

7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste.
- 5 8. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation in Schritt i) in Wasser und in Schritt ii) in einem Wasser/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanol-Gemisch erfolgt.
- 10 9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation in Schritt i) bei einem pH-Wert  $\geq 6,5$  und in Schritt ii) bei einem pH-Wert  $< 6,5$  erfolgt.
10. Copolymer A) wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert.
- 15 11. Verwendung eines Copolymers A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert, in Hautreinigungsmitteln, Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemitteln, Zubereitungen für die dekorative Kosmetik und Haarbehandlungsmitteln.
- 20 12. Verwendung nach Anspruch 11 in Haarbehandlungsmitteln als Festiger und/oder als Conditioner.
- 25 13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei das Mittel in Form eines Haargels, Shampoos, Schaumfestigers, Haarwassers, Haarsprays oder Haarschaums vorliegt.

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14015

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/075 A61K7/11 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 08 263 A (BASF AG) 30 August 2001 (2001-08-30) the whole document examples 14,19,20,22,25 ---	1-13
A	EP 1 002 811 A (BASF AG) 24 May 2000 (2000-05-24) the whole document ---	1-13
A	DE 29 24 663 A (SHOWA DENKO KK) 20 December 1979 (1979-12-20) cited in the application the whole document ---	1-13
A	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 November 2000 (2000-11-16) the whole document ---	1-13
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2003

Date of mailing of the international search report

08/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marie, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/14015

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 608 021 A (MATSUMOTO JUNICHI ET AL) 4 March 1997 (1997-03-04) the whole document ----	1-13
A	EP 1 110 536 A (WELLA AG) 27 June 2001 (2001-06-27) the whole document -----	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14015

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10008263	A	30-08-2001	DE 10008263 A1	30-08-2001
			AU 3549001 A	03-09-2001
			CN 1406255 T	26-03-2003
			WO 0162809 A1	30-08-2001
			EP 1263818 A1	11-12-2002
EP 1002811	A	24-05-2000	DE 19853046 A1	25-05-2000
			AT 213256 T	15-02-2002
			CN 1257880 A	28-06-2000
			DE 59900856 D1	21-03-2002
			DK 1002811 T3	25-03-2002
			EP 1002811 A2	24-05-2000
			ES 2172972 T3	01-10-2002
			JP 2000178323 A	27-06-2000
			PT 1002811 T	31-07-2002
			US 6329472 B1	11-12-2001
DE 2924663	A	20-12-1979	JP 1439559 C	19-05-1988
			JP 55000721 A	07-01-1980
			JP 62005170 B	03-02-1987
			DE 2924663 A1	20-12-1979
			FR 2429225 A1	18-01-1980
			US 4380600 A	19-04-1983
WO 0068282	A	16-11-2000	US 6207778 B1	27-03-2001
			AU 4200800 A	21-11-2000
			BR 0010360 A	13-02-2002
			CN 1350558 T	22-05-2002
			EP 1194460 A1	10-04-2002
			JP 2002544299 T	24-12-2002
			WO 0068282 A1	16-11-2000
US 5608021	A	04-03-1997	US 5603926 A	18-02-1997
EP 1110536	A	27-06-2001	DE 19957947 C1	09-08-2001
			AT 218846 T	15-06-2002
			DE 50000211 D1	18-07-2002
			EP 1110536 A2	27-06-2001
			US 2001003584 A1	14-06-2001





A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A61K7/075 A61K7/11 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 08 263 A (BASF AG) 30. August 2001 (2001-08-30) das ganze Dokument Beispiele 14,19,20,22,25 ---	1-13
A	EP 1 002 811 A (BASF AG) 24. Mai 2000 (2000-05-24) das ganze Dokument ---	1-13
A	DE 29 24 663 A (SHOWA DENKO KK) 20. Dezember 1979 (1979-12-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
A	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16. November 2000 (2000-11-16) das ganze Dokument ---	1-13
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marie, G

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 608 021 A (MATSUMOTO JUNICHI ET AL) 4. März 1997 (1997-03-04) das ganze Dokument ----	1-13
A	EP 1 110 536 A (WELLA AG) 27. Juni 2001 (2001-06-27) das ganze Dokument -----	1-13

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10008263	A	30-08-2001	DE 10008263 A1	30-08-2001
			AU 3549001 A	03-09-2001
			CN 1406255 T	26-03-2003
			WO 0162809 A1	30-08-2001
			EP 1263818 A1	11-12-2002
EP 1002811	A	24-05-2000	DE 19853046 A1	25-05-2000
			AT 213256 T	15-02-2002
			CN 1257880 A	28-06-2000
			DE 59900856 D1	21-03-2002
			DK 1002811 T3	25-03-2002
			EP 1002811 A2	24-05-2000
			ES 2172972 T3	01-10-2002
			JP 2000178323 A	27-06-2000
			PT 1002811 T	31-07-2002
			US 6329472 B1	11-12-2001
DE 2924663	A	20-12-1979	JP 1439559 C	19-05-1988
			JP 55000721 A	07-01-1980
			JP 62005170 B	03-02-1987
			DE 2924663 A1	20-12-1979
			FR 2429225 A1	18-01-1980
			US 4380600 A	19-04-1983
WO 0068282	A	16-11-2000	US 6207778 B1	27-03-2001
			AU 4200800 A	21-11-2000
			BR 0010360 A	13-02-2002
			CN 1350558 T	22-05-2002
			EP 1194460 A1	10-04-2002
			JP 2002544299 T	24-12-2002
			WO 0068282 A1	16-11-2000
US 5608021	A	04-03-1997	US 5603926 A	18-02-1997
EP 1110536	A	27-06-2001	DE 19957947 C1	09-08-2001
			AT 218846 T	15-06-2002
			DE 50000211 D1	18-07-2002
			EP 1110536 A2	27-06-2001
			US 2001003584 A1	14-06-2001

**This Page Blank (uspto)**